

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **07-286129**(43)Date of publication of application : **31.10.1995**

(51)Int.Cl.

C09D151/08**C08F283/12****C09D 5/00**(21)Application number : **06-101689**(71)Applicant : **JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**(22)Date of filing : **18.04.1994**(72)Inventor : **TAMORI KOJI
KAJIWARA ICHIRO
KATO MINORU
YOKOYAMA YASUAKI****(54) AQUEOUS DISPERSION FOR COATING**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an aqueous dispersion for coating excellent in film forming property, film strength and releasing property, water repellency, oil repellency and stain removing property and storage stability by polymerizing a specific monomer component in the presence of an aqueous dispersion of polyorganosiloxane polymer particles.

CONSTITUTION: This aqueous dispersion for coating is obtained by dispersing a polymer obtained by polymerizing 5-500 pts.wt. of a monomer component (II) consisting essentially of (meth)acrylate such as methyl methacrylate and selected so that glass transition temperature of the polymer obtained therefrom becomes $\geq -20^{\circ}\text{C}$ in the presence of 100 pts.wt. of polyorganosiloxane polymer particles (I) dispersed in an aqueous disperse medium and having $\geq 5\mu\text{m}$ average particle diameter. A film formed after drying the dispersion has ≤ 0.4 coefficient of kinetic friction.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim]

[Claim 1] Under presence of the polyorganosiloxane polymer grain (I) 100 weight section of 5 micrometers or less of the mean particle diameters distributed in the drainage-system dispersion medium (a) (meta) -- 100 % of the weight and the acrylate 50 - (b) above-mentioned (a) component, other monomers 50 that can be copolymerized, - 0 % of the weight [-- however (-- a --) -- + -- (-- b --) -- = -- 100 -- % of the weight --] -- **** -- becoming -- a polymer -- ** -- having carried out -- the time -- a glass transition point - 20 -- degree C -- more than -- becoming -- as -- choosing -- having had -- a monomer -- a component -- (-- II --) -- five - 500 -- a weight -- the section -- a polymerization -- carrying out -- obtaining -- having -- a polymer -- distributing -- becoming -- The coating water-system dispersing element characterized by the dynamic friction coefficient of the film formed after xeraxis being 0.4 or less.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed description]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to the coating water-system dispersing element excellent in *****, a coat intensity, a detachability, water repellence, *****, slide nature, decontamination nature, and the shelf life which carries out the polymerization of the specific monomer component, and is obtained under presence of the drainage-system dispersing element of a polyorganosiloxane polymer.

[0002]

[Prior art] In recent years, for environmental preservation and the safe sanitation, pollution-free-ization of a coating material is demanded strongly, and drainage-system-ization of the conventional solvent type coating material is being performed. Therefore, the intended use of an aqueous coating material is expanded and the demand performance to an aqueous coating material is advanced in connection with it. Since a polyorganosiloxane has the outstanding detachability, water repellence, *****, slide nature, and decontamination nature on such a basis of a background, the drainage-system-ization is made by it. However, it is only forming an oily coat, and a hard coat is not obtained, namely, a polyorganosiloxane has the trouble where it is inferior to *****.

[0003] The silicone coating material which used the addition reaction in the Provisional-Publication-No. 139658 [54 to] official report in order to solve these problems is proposed. However, since this constituent includes a very expensive catalyst, it cannot have a value as a general-purpose coating material. Moreover, in the publication-number 45628 [three to] official report, after making the organic system polymer grain distributed in the drainage-system dispersion medium absorb alkoxysilane, obtaining composite-sized **** polymer grain is proposed in the polyorganosiloxane by advancing the condensation reaction of this alkoxysilane. However, although the constituent obtained by this technique is excellent weatherproof, it cannot fully demonstrate the characteristic feature of a polyorganosiloxane called a detachability, *****, and slide nature.

[0004]

[Object of the Invention] this invention was made against the background of the technical problem of the above conventional techniques, and aims at offering the coating water-system dispersing element excellent in *****, a coat intensity, a detachability, water repellence, *****, slide nature, decontamination nature, and the shelf life which carries out the polymerization of the specific monomer component, and is obtained under presence of the drainage-system dispersing element of a polyorganosiloxane polymer.

[0005]

[The means for solving a technical problem] this invention under presence of the polyorganosiloxane polymer grain (I) 100 weight section of 5 micrometers or less of the mean particle diameters distributed in the drainage-system dispersion medium (a) (meta) -- 100 % of the weight and the acrylate 50 - (b) above-mentioned (a) component, other monomers 50 that can be copolymerized, - 0 % of the weight [-- however (a) The glass transition point when consisting of +(b)=100 % of the weight] and considering as a polymer Monomer component chosen so that (it is only hereafter called a "glass transition point") might become -20 degrees C or more (II) It comes to distribute the polymer which carries out the polymerization of the 5 - 500 weight section, and is obtained. The coating water-system dispersing element characterized by the dynamic friction coefficient of the film formed after xeraxis being 0.4 or less is offered.

[0006] The ORGANO siloxane polymer grain (I) used for this invention can be manufactured by mixing and making the ORGANO siloxane condense in the aqueous solution of emulsifiers, such as an alkylbenzene sulfonic acid, using a gay mixer or an ultrasonic mixer. At this time, you may carry out the copolycondensation of the well-known graft decussation agent as occasion demands.

[0007] Here, although the ORGANO siloxane used has the structural unit expressed with general formula $R_1 m SiO(4-m) / 2$ (R_1 is the hydrocarbon group of 1 ** of a substitute or not replacing, among a formula, and m shows the integer of 0-3) and has the shape of a straight chain, a letter of branching, or a cyclic structure, it is the ORGANO siloxane which has a cyclic structure preferably. As a hydrocarbon group of 1 ** of the substitute which this ORGANO siloxane has, or not replacing, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a vinyl group, a phenyl group, the substitute hydrocarbon group that replaced them by the halogen atom or the cyano group can be mentioned, for example.

[0008] As an example of the ORGANO siloxane, the ORGANO siloxane of the shape of a straight chain and the letter of branching other than ring compounds, such as a hexa methyl cyclotrisiloxane, octamethylcyclotetrasiloxane, decamethyl cyclopentasiloxane, a dodeca methyl cyclohexa siloxane, and a trimethyl triphenyl cyclotrisiloxane, can be mentioned.

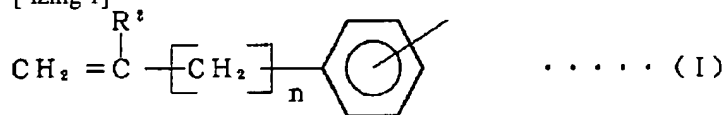
[0009] Moreover, the above-mentioned graft decussation agent in which copolymerization is carried out by the need can mention

the following.

** The graft decussation agent having the unsaturation machine expressed with the following general formula (I), and an alkoxy silyl machine.

[0010]

[-izing 1]



[0011] (the inside of a formula, and R² -- a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-6, and n -- the integer of 0-12 -- 0 is shown preferably)

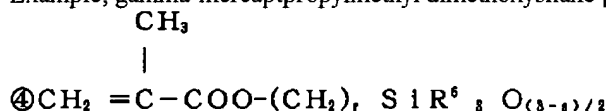
** R³ p SiO (3-p) / 2 (as for R³, a vinyl group or an allyl group, and p show the integer of 0-2 among a formula.)

Example; vinyl methyl dimethoxysilane, tetrapod vinyl tetramethyl cyclosiloxane, allyl-compound methyl dimethoxysilane.

** HSR⁴ SiR⁵ q O (3-q) / 2 (it is the hydrocarbon group of 1 ** in which R⁴ does not contain the

saturated-aliphatic-hydrocarbon machine of 2 **s of carbon numbers 1-18, or 3 **s among a formula, and R⁵ does not contain the aliphatic unsaturation machine of carbon numbers 1-6, and q shows the integer of 0-2.)

Example; gamma-mercaptopropylmethyl dimethoxysilane [0012]



((A hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, a propyl group or a phenyl group, and r show the integer of 1-6.) In the inside of a formula, and R⁶, s shows the integer of 0-2.)

example; gamma-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane -- it is a compound having the unsaturation machine especially expressed with the above-mentioned ** preferably among the graft decussation agents of these, and an alkoxy silyl machine

[0013] if this ** graft decussation agent is explained further in full detail -- R² of the above-mentioned general formula ***** -- although it is a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-6, a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-2 is a hydrogen atom or a methyl group desirable still preferably

[0014] As these ** graft decussation agents, specifically p-vinyl phenyl methyl dimethoxysilane, 2-(m-vinyl phenyl) ethyl methyl dimethoxysilane, 1-(m-vinyl phenyl) methyl dimethyl isopropoxysilane, 2-(p-vinyl phenyl) ethyl methyl dimethoxysilane, 3-(p-vinyl phenoxy) propylmethyl diethoxysilane, 3-(p-vinyl benzo yloxy) propylmethyl dimethoxysilane, 1-(o-vinyl phenyl)- 1, 1, 2-trimethyl-2, and 2-dimethoxy disilane -- The 1-(p-vinyl phenyl)-1 and 1-diphenyl-3-ethyl -3, 3-diethoxy disiloxane, Such mixture besides being m-vinyl phenyl-[- (triethoxy silyl) 3 Propyl] diphenyl silane, [3-(p-isopropenyl benzoylamino) propyl] phenyl dipropoxy silane, etc. can be mentioned.

[0015] ** As a graft decussation agent, it is p-vinyl phenyl methyl dimethoxysilane, 2-(p-vinyl phenyl) ethyl methyl dimethoxysilane, and 3-(p-vinyl benzo yloxy) propylmethyl dimethoxysilane preferably, and is p-vinyl phenyl methyl dimethoxysilane still preferably. The dispersing element which the thing using this ** graft decussation agent makes the purpose of this invention which what has a high rate of a graft is obtained, therefore was excellent much more is obtained.

[0016] The operating rate of the above graft decussation agent is 0.5 - 5 % of the weight especially preferably 0.5 to 10% of the weight still preferably 0.1 to 50% of the weight preferably among the total quantity of the above-mentioned ORGANO siloxane component and a graft decussation agent.

[0017] The emulsifier used for a condensation acts as an emulsifier of the ORGANO siloxane, and also it turns into a condensation initiator. The amount of this emulsifier used is usually about 0.5 - 5 % of the weight preferably 0.1 to 10% of the weight to the total quantity of the graft decussation agent used the ORGANO siloxane and if needed. in addition, the total quantity 100 weight section of the graft decussation agent for which the amount of the water used in this case is used the ORGANO siloxane and if needed -- receiving -- usually -- 100 - 500 weight section -- it is 200 - 400 weight section preferably Moreover, condensation temperature is usually 5-100 degrees C.

[0018] The mean particle diameter of polyorganosiloxane polymer grain (I) is easily controllable by the grade of the variance when mixing using the amount of the above-mentioned emulsifier and water, condensation temperature, a gay mixer, or an ultrasonic mixer. Preferably, still preferably, this mean particle diameter is 0.03-0.5 micrometers, and when 5 micrometers is exceeded, it is inferior to a shelf life in 0.03-1 micrometer 5 micrometers or less.

[0019] In addition, if the polystyrene equivalent weight average molecular weight of the polyorganosiloxane polymer grain (I) which does in this way and is obtained has 30,000-1,000,000, and the inadequate intensity of the paint film which is 50,000 to about 300,000 still preferably, and is obtained less than by 30,000 and exceeds 1,000,000 on the other hand preferably, adhesion will fall. The chain terminal of the polyorganosiloxane in polyorganosiloxane polymer grain (I) may be blocked by a hydroxyl group, an alkoxy group, the trimethylsilyl machine, the dimethyl vinyl silyl machine, the methylphenyl vinyl silyl machine, the methyl diphenyl silyl machine, etc.

[0020] Under presence of the polyorganosiloxane polymer grain (I) 100 weight section of 5 micrometers or less of the mean particle diameters distributed in the drainage-system dispersion medium which carries out the coating water-system dispersing element of this invention in this way, and is obtained (a) (meta) -- 100 % of the weight and the acrylate 50 - (b) above-mentioned

(a) component, other monomers 50 that can be copolymerized, - 0 % of the weight [-- however (a) Monomer component chosen so that it might consist of +(b) =100 % of the weight] and the glass transition point when considering as a polymer might become -20 degrees C or more (II) It is obtained by carrying out the polymerization of the 5 - 500 weight section.

[0021] Here, it is a monomer component (II). As (a) (meta) acrylate to constitute For example, (meta), a methyl acrylate, an ethyl acrylate (meta), an acrylic-acid (meta) n-propyl, An acrylic-acid i-propyl, acrylic-acid (meta) n-butyl, (Meta) Acrylic-acid i-butyl, an acrylic-acid (meta) n-amyl, an acrylic-acid (meta) i-amyl, (Meta) An acrylic-acid hexyl, acrylic-acid (meta) 2-ethylhexyl, (Meta) An acrylic-acid octyl, an acrylic-acid (meta) i-nonyl, acrylic-acid (meta) *****, (Meta) Besides acrylic-acid (meta) alkyl ester, such as hydroxymethyl (meta) acrylate and hydroxyethyl (meta) acrylate The amino alkyl ester of ethylene system unsaturated carboxylic acids, such as aminoethyl acrylate, dimethylamino ethyl acrylate, and butylamino ethyl acrylate Unsaturated aliphatic glycidyl ester, such as glycidyl (meta) acrylate, etc. can be mentioned. Even if these (a) (meta) acrylate is independent one sort, it can use two or more sorts together.

[0022] In order that the above-mentioned (a) (meta) acrylate may give an intensity and transparency to the coating water-system dispersing element obtained, it is an indispensable component, and the rate is a monomer component (II). 50 to 100% of the weight, it is 80 - 100 % of the weight preferably, and is inferior to an intensity at less than 50 % of the weight in inside.

[0023] Moreover, monomer component (II) As the (b) above-mentioned (a) component and other monomers which can be copolymerized to constitute For example, ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid;1, such as an itaconic acid, an acrylic acid (meta), a fumaric acid, a maleic acid, and a crotonic acid, 3-butadiene, Aliphatic series conjugated-diene; styrene, such as an isoprene, 2-***** -1, and 3-butadiene, Aromatic-series vinyl compound; vinyl acetate, such as an alpha methyl styrene and vinyltoluene, Vinylcyanide compounds, such as an acid anhydride of carboxylic-acid vinyl-ester; ethylene system unsaturation dicarboxylic acids, such as a propionic-acid vinyl, monoalkyl ester, monoamide; (meta) acrylonitrile, and alpha-***** acrylonitrile, etc. can be mentioned. (b) As other monomers, they are an acrylic acid (meta), 1, 3-butadiene, styrene, acrylonitrile, an alpha methyl styrene, etc. preferably. Even if these monomers besides (b) are independent one sort, they can use two or more sorts together.

[0024] Monomer component (II) It is necessary to choose (a) component and (b) component, and ***** and an intensity are inferior at less than -20 degrees C so that -20 degrees C or more of the glass transition points when considering as a polymer may become 0-120 degrees C preferably. A glass transition point (Tg) here is a monomer component (II). From the glass transition point of each component to constitute, it can ask by the following formula.

$1/T_g = \sum (W_i/T_{gi})$

i=1-nTg; Glass transition point W_i of a polymer ; Weight fraction T_{gi} of i component ; Glass transition point of i component

[0025] the bottom of presence of the polyorganosiloxane polymer grain (I) distributed in the drainage-system dispersion medium -- monomer component (II) the preparation composition at the time of carrying out a polymerization -- (I) component (solid-content conversion) -- 100 weight section -- receiving -- (II) a component -- 5 - 500 weight section -- desirable -- 10 - 300 weight section -- it is 20 - 100 weight section still preferably Here, it is a monomer component (II). Under in 5 weight section, it is inferior to *****, and if 500 weight section is exceeded on the other hand, the characteristic feature of polyorganosiloxanes, such as a detachability, *****, and slide nature, will not be acquired.

[0026] It faces manufacturing the coating water-system dispersing element of this invention, and is obtained by carrying out the polymerization of the monomer component (II) to the bottom of presence of the polyorganosiloxane polymer grain (I) distributed in the drainage-system dispersion medium according to a usual radical polymerization. As a radical polymerization method in this case, it is desirable to carry out according to an emulsion polymerization. In case of an emulsion polymerization, a radical polymerization initiator, a well-known emulsifier, a chain transfer agent, etc. are used.

[0027] As a radical polymerization initiator, here, for example A cumene hydroperoxide, The oxidizer and saccharated-iron-pyrophosphate prescription which consist of organic hydroperoxide, such as diisopropylbenzene hydroperoxide and paramenthane hydroperoxide The initiator; potassium persulfate of the redox system by the combination with reducing agents, such as a mixed prescription of the sulfoxylate prescription, and saccharated-iron-pyrophosphate prescription / sulfoxylate prescription Persulfate; azobisisobutyronitrils, such as an ammonium persulfate, Azo compound; benzoyl peroxide, such as a dimethyl -2, 2'-azobisisobutyrate, and 2-carbamoyl azaisobuthylonitrile, Organic peroxide, such as lauroyl peroxide and t-butylperoxy-2-ethylhexanoate, etc. can be mentioned, and it is the initiator of the above-mentioned organic peroxide and the above-mentioned redox system preferably. monomer component (II) for which the amount of these radical polymerization initiators used is used 100 weight section -- receiving -- usually -- 0.05 - 5 weight section -- it is 0.1 - 2 weight section grade preferably

[0028] Moreover, as an emulsifier, although emulsifiers, such as an alkylbenzene sulfonic acid added in case polyorganosiloxane polymer grain (I) is manufactured, play the role, an emulsifier can be added further if needed. As these emulsifiers, one sort of Nonion system emulsifiers, such as anion system emulsifiers, such as dodecylbenzene sulfonic-acid sodium, a sodium lauryl sulfate, diphenyl-ether disulfon acid sodium, and succinic-acid ***** potash ester sulfonic-acid sodium, or polyoxyethylene alkyl ester, and the polyoxyethylene alkyl allyl-compound ether, or two sorts or more can be mentioned. The amount of the emulsifier used is a monomer component (II). It receives and is usually about 0.1 - 5 % of the weight preferably 0.1 to 10% of the weight.

[0029] Furthermore, as a chain transfer agent, halogenated compounds, such as mercaptans; carbon tetrachlorides, such as t-dodecyl mercaptan, an octyl mercaptan, n-tetradecyl mercaptan, and n-hexyl mercaptan, and an ethylene bromide, are monomer components (II). It receives and is usually used 0.02 to 1% of the weight.

[0030] In case of an emulsion polymerization, various electrolytes, pH regulator, etc. are used together else [, such as a radical

polymerization initiator an emulsifier, and a chain transfer agent] if needed, and it is a monomer component (II). To 100 weight section, usually, the amount of above-mentioned [water / 100 - 500 weight section, the above-mentioned radical polymerization initiator and an emulsifier, a chain transfer agent, etc.] within the limits is used, and an emulsion polymerization is preferably carried out the polymerization temperature of 5-100 degrees C on the conditions of 50-90 degrees C, and polymerization In addition, in the case of this emulsion polymerization, it is a direct and monomer component (II) to the aqueosity dispersing element containing polyorganosiloxane polymer grain (I). And it is desirable to carry out by adding a radical polymerization initiator. Moreover, as for the polymerization invert ratio of the emulsion obtained, it is desirable that it is 99.5% or more.

[0031] It is 100,000-500,000 preferably [it is desirable and] to 50,000-2,000,000, and a pan, as for elasticity and the intensity, less than 50,000 are [the polystyrene equivalent weight average molecular weight of the coating water-system dispersing element obtained as mentioned above] insufficient, and since adhesive power will decline if 2,000,000 is exceeded on the other hand, it is not desirable.

[0032] In addition, as for the particle diameter of the coating water-system dispersing element of this invention, it is desirable that 0.08-0.3-micrometer grain has preferably the particle size distribution which are 80% of the weight or more of all grain. If a particle size distribution is made as [be / in such a domain / it], film formation nature will be good, and a stability of a system will be maintained, and the effect that physical properties can be balanced will be done so. This particle diameter can be easily adjusted by controlling the particle diameter of the above-mentioned polyorganosiloxane polymer grain (I). Moreover, the solid-content concentration of the coating water-system dispersing element of this invention is usually about 10 - 40 % of the weight preferably one to 60% of the weight.

[0033] A cross linking agent can be added in the coating water-system dispersing element of this invention obtained as mentioned above. Here, as a cross linking agent, inorganic system cross linking agents, such as organic system cross linking agents, such as thermosetting resin, such as amino resin, phenol resin, and an epoxy resin, an isocyanate compound, a block isocyanate compound, and an aziridine compound, and metallic compounds, etc. can be mentioned. Although these cross linking agents can usually be used by the 0-280-degree C curing temperature, as for amino resin, phenol resin, a block isocyanate compound, etc., it is desirable to use it by the curing temperature 100 degrees C or more.

[0034] As the above-mentioned amino resin, perfect alkyl type methylation melamine resin, such as hexamethoxy methylation melamine resin, partial alkylation methylation melamine resin, a benzoguanamine resin, an alkyl ether-ized urea-resin, etc. are mentioned. As the above-mentioned phenol resin, a dimethylol resin, poly-methylol phenol resin, a phenol formamide resin, a methylol phenol formamide resin, a dimethylol phenol formamide resin, etc. are mentioned.

[0035] As the above-mentioned epoxy resin, ethylene glycol diglycidyl ether, Hexanediol diglycidyl ether, neopentyl glycol diglycidyl ether, Glycerol diglycidyl ether, glycerol poly glycidyl ether, Diglycerol poly glycidyl ether, sorbitol polyglycidyl ether, The poly-glycidyl ether of polyhydric alcohol, such as hydrogenation bisphenol A and diglycidyl ether, or bisphenol A, diglycidyl ether, etc. Or as for the glycidyl ether of a p-oxy-benzoic acid, and phthalic-acid diglycidyl ester, hexahydrophthalic acid and diglycidyl ether and also a hydantoin ring inclusion epoxy resin, the vinyl system polymer that has an epoxy group in a side chain further are mentioned, as for **.

[0036] As the above-mentioned isocyanate compound and a block isocyanate compound Tolyene diisocyanate, its hydrogenation object, and an adduct, Diphenylmethane diisocyanate and its hydrogenation object, triphenylmethane triisocyanate, and its hydrogenation object, Hexamethylene di-isocyanate, xylylene diisocyanate, and its hydrogenation object, Isophorone diisocyanate, dianisidine diisocyanate, tolidine di-isocyanate, the blocking poly isocyanates that blocked the isocyanate machine, such arbitrary mixture, etc. are mentioned.

[0037] As the above-mentioned aziridine compound, it is tris. - It is 2, 4, and 6. -(1-aziridinyl)- 1,3,5-triazine, tris [1 - (2-methyl) aziridinyl] phosphine oxide, hexa [1-(2-methyl)-aziridinyl] ***** triazine, etc. are mentioned.

[0038] As the above-mentioned metallic compounds, zinc, a zirconium, magnesium, copper, The oxide of metals, such as iron, cobalt, nickel, aluminum, cadmium, and titanium Melt salts in acids, such as carbonic acid, an acetic acid, a formic acid, a glutaric acid, a benzoic acid, and oxalic acid, or the aqueous solution of these acids and a polyvalent metal compound or by ammonia, the amine, etc. It is obtained by adjusting to pH 7-11, and what became the type of a metal ion can be included. This polyvalent metal compound is the oxide or salt of zinc-carbonate ammonium, ammonium-carbonate ***** , zinc, and a zirconium. The things in which a complexing is possible are a morpholine, a monoethanolamine, ethylenediamine, diethylamino ethanol, etc. in the above-mentioned amine. In addition, *****s, such as a general acetylation agent, for example, ethylenediaminetetraacetic acid etc., a glycine, an alanine, etc. can be used.

[0039] the amount of the cross linking agent used -- the coating water-system dispersing element (solid-content conversion) 100 weight section -- receiving -- 0.1 - 100 weight section -- desirable -- 5 - 80 weight section -- it is 10 - 70 weight section still preferably If a cross linking agent is inferior in the decontamination nature of a coat in under 0.1 weight section and exceeds 100 weight section on the other hand, the adhesion to the base material of a coat and the shelf life of a dispersing element may be inferior.

[0040] Further, by the manufacturing process, you may add by the manufacturing process of the coating water-system dispersing element of this invention, and it may add after a manufacture, a cross linking agent may add a part, and after manufacturing the remainder, it may add it. However, in order to suppress occurrence of the congelation at the time of a manufacture of a coating water-system dispersing element and to maintain a polymerization stability, as for a cross linking agent, it is desirable not to add by the manufacturing process of a coating water-system dispersing element.

[0041] The coating water-system dispersing element of this invention can add the following additive according to the purpose. As this additive, in order to raise film formation nature and a wettability first, organic solvents, such as alcohols, such as methyl

alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, butyl alcohol, amyl alcohol, and hexyl alcohol, a methyl cellosolve, ethylcellosolve, a propyl cellosolve, a butyl cellosolve, a hexyl cellosolve, a methyl carbitol, an ethyl carbitol, methyl-cellosolve acetate, ethylcellosolve acetate, and ***** phosphate, can be used. The amount of this organic solvent used is 0 - 5 % of the weight still preferably zero to 10% of the weight preferably zero to 20% of the weight in [all / that consists of an additive used if needed / a coating water-system dispersing element and if needed / for this invention] a constituent.

[0042] Moreover, as other additives, a silica, an alumina, titanium, other organic pigments, and an inorganic pigment can be used for the purpose of delustering, tinting, and tackiness prevention. The amount of this pigment used is 5 - 70 % of the weight preferably zero to 90% of the weight in [all] a constituent. Furthermore, a thickener, lubricant, a wetting agent, a leveling agent, etc. can be used for the others and the pan which are carboxylation aromatic vinyl resin, such as the water-soluble polyester resin, the water solubility or water dispersibility epoxy resin generally used as a water soluble resin, water solubility or water dispersibility acrylic resin, and styrene-maleic resin, a urethane resin, etc. as other additives. The addition of other additives is below 40 weight section preferably below 50 weight section to the coating water-system dispersing element (solid content) 100 weight section.

[0043] Especially an application and the xeraxis technique of the coating water-system dispersing element of this invention were not restricted, and can be suitably chosen according to the base material which it is going to apply, are more excellent in an intensity by drying still preferably 50 degrees C or more of xeraxis at 80-210 degrees C preferably using application meanses, such as a gravure coating machine, a blade coating machine, a bar coating machine, an air spray, and a brush, and can obtain a transparent coat.

[0044] The film which is obtained from the coating water-system dispersing element of this invention and which is formed after xeraxis is JIS. It is required for the dynamic friction coefficients measured according to P8147 to be 0.05-0.2 still preferably 0.3 or less preferably 0.4 or less. When a dynamic friction coefficient exceeds 0.4, a detachability and decontamination nature are inferior. This dynamic friction coefficient is a monomer component (II). A glass transition point, an amount and the amount of an additive, and a modality are changeable by choosing suitably.

[0045] A firm coat can be formed in the front face of the base material which could apply the coating water-system dispersing element of this invention obtained as mentioned above to all base materials, such as wood, paper, various plastics, glass, fiber, a metal, concrete, mortar, cement, a slate, a marble, pottery, gypsum, and leather, and was applied, and the outstanding detachability, water repellence, *****, slide nature, and decontamination nature can be given. Here, with a plastics base material, polyethylene, polypropylene, polystyrene, ABS plastics, acrylic resin, a polycarbonate, a polyvinyl chloride, a polyethylene terephthalate, etc. are mentioned. Thus, the coating water-system dispersing element of this invention is usable for various intended use, and it is suitable to apply to stripper bull coat material and a plastics film, to give slide nature, water repellence, and decontamination nature, or to apply to a polyvinyl chloride film or paper, to manufacture wallpaper and a releasing paper, or make fiber impregnate, and give water repellence and decontamination nature especially.

[0046]

[Example] Hereafter, an example is given and this invention is explained still in detail. In addition, the section in an example and especially % are weight section and weight %s, unless it refuses. Moreover, various kinds of parameters followed below among the example.

[0047] The product made from Mean-particle-diameter Otsuka Electron, LPA3100 Laser Particle Analyzer The mean particle diameter was measured.

the dispersing element obtained in the example and the example of a comparison on the ***** glass plate so that the thickness of the coat after xeraxis might be set to 0.3mm -- passing -- the constant temperature of 25 degrees C and 50% of relative humidity -- after making it dry for ten days within a constant humidity chamber, it contacted, the status of a coat was investigated and the case where the oily coat which adheres the case where the solid-state coat is formed to O and a finger was formed was made into x

[0048] the dispersing element obtained in the example and the example of a comparison on the film on-the-strength glass plate so that the thickness of the coat after xeraxis might be set to 0.3mm -- passing -- the constant temperature of 25 degrees C and 50% of relative humidity -- the solid-state coat which ****ed after making it dry for ten days within a constant humidity chamber -- removing -- JIS Tensile strength was measured according to K6301.

Viewing estimated the status after three month storage of a shelf-life dispersing element, and what O, a separation, the freezing, etc. are regarded as in that normal was made into x.

[0049] The coating of the dispersing element obtained in the sublation force example and the example of a comparison was carried out so that a solid-content thickness might be set to 10 micrometers on a polyethylene-terephthalate film with a thickness which carried out surface treatment] of 25 micrometers, and this was heat-treated for 1 minute at 120 degrees C. After having stuck the adhesive face of the piece with a width of face of 20mm of an acrylic adhesive tape by pressure by the formula which carries out 1 **** of 2kg rubber rollers and leaving it under the 50-degree C ambient atmosphere on this film for 24 hours, from what was left for 6 hours under 20 degrees C and the ambient atmosphere of 65% of relative humidity, the piece of an adhesive tape was torn off (a part for 300mm/[Peel, removing 180 degrees.] in speed), and the force which sublation takes was measured

[0050] The film for measuring the water-repellent sublation force and the same film are produced, and it is JIS. The water repellency was measured according to P8137. The case more than Rx8 (that in which globular form globules are scattered 1/4 or more [of marks]) was made into O for the case below R7 (what has got wet by the waterdrop extended for a long time one fourth of marks).

[0051] Instead of *****, the xylene was used, the same measurement as water repellence was performed, and the case more

than Rx4 (what has run out in some places and shows width of face clearly narrower than a droplet although it is the continuous marks) was made into O for the case below R2 (what is the continuous marks and shows width of face slightly narrower than a droplet).

[0052] The dispersing element obtained in the dynamic-friction-coefficient example and the example of a comparison was applied to the ***** steel plate by the coverage from which a xeraxis thickness is set to 30 micrometers using the bar coating machine, and heat treatment was performed for this for 1 minute at 120 degrees C. JIS According to P8147, the application sides of this test piece were doubled, 500g weight was carried, and the horizontal dynamic friction coefficient was measured by part for 10mm/.

[0053] The example 1 of reference [a manufacture of polyorganosiloxane polymer grain (I)]

It puts in into the aqua-distillata 300 section which melted the dodecylbenzene sulfonic-acid 2.0 section, and the octamethylcyclotetrasiloxane 100 section was agitated with the ultrasonic mixer for 2 hours, and carried out emulsification variance. While this mixed liquor was moved to the separable flask equipped with a capacitor, the nitrogen introduction opening, and the agitator and carried out churning mixture, it heated at 90 degrees C for 6 hours, and the condensation was completed by cooling at 5 degrees C for 24 hours. The obtained polyorganosiloxane polymer grain was neutralized to pH 7 in the sodium-carbonate aqueous solution. The mean particle diameter of polymer grain was 0.2 micrometers.

[0054] The example 2 of reference [a manufacture of (I) component which carried out the copolycondensation of the graft decussation agent]

The p-vinyl phenyl methyl dimethoxysilane 1.5 section and the octamethylcyclotetrasiloxane 98.5 section are mixed, this is put in into the aqua-distillata 300 section which melted the dodecylbenzene sulfonic-acid 2.0 section, it agitated for 3 minutes by the gay mixer, and emulsification variance was carried out. While this mixed liquor was moved to the separable flask equipped with a capacitor, the nitrogen introduction opening, and the agitator and carried out churning mixture, it heated at 90 degrees C for 6 hours, and the condensation was completed by cooling at 5 degrees C for 24 hours. The obtained polyorganosiloxane polymer grain was neutralized to pH 7 in the sodium-carbonate aqueous solution. The mean particle diameter of polymer grain was 0.3 micrometers.

[0055] The example 3 of reference [a manufacture of (I) component for which a mean particle diameter exceeds 5 micrometers]

It heated to the separable flask equipped with a capacitor, the nitrogen introduction opening, and the agitator at 90 degrees C for 6 hours, putting in and carrying out stirring mixture of the octamethylcyclotetrasiloxane 100 section, the dodecylbenzene sulfonic-acid 0.1 section, and the distilled water 300 section, and it was made to complete a condensation by cooling at 5 degrees C for 24 hours. The obtained polyorganosiloxane polymer grain was neutralized to pH 7 in the sodium-carbonate aqueous solution. The mean particle diameter of polymer grain was 8 micrometers.

[0056] the separable flask equipped with one to examples 1-3 and example of comparison 6 capacitor, the nitrogen introduction opening, and the agitator -- the above-mentioned polyorganosiloxane polymer grain, a monomer component, and t-butylperoxy2-ethylhexanoate -- after continuing stirring for 5 hours, having taught ion exchange water, and nitrogen gas having replaced the gaseous-phase section for 15 minutes, having carried out the temperature up to 80 degrees C, and maintaining in temperature of 80 degrees C as occasion demands further the 0.5 section, it cooled to 25 degrees C and aqueous ammonia adjusted to pH 7 In addition, the amount and modality of ion exchange water, polyorganosiloxane polymer grain, and monomer component are as Tables 1-2. Moreover, the example 3 and the example 5 of a comparison added the methyl carbitol 5 section as an organic solvent after the manufacture.

[0057] To the dispersing element (solid content) 100 section manufactured in the example 4 example 2, the product made from Myojo Foods Chemical industry and FS-50 [5-section] (block isocyanate cross linking agent) were added by the solid-content conversion, it mixed as a cross linking agent, and the examination was presented. A result is shown in Table 1.

[0058]

[Table 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
<u>配合処方 (部)</u>				
イオン交換水	-	-	400	-
(I) 成分 ;				
参考例 1	100	-	-	-
参考例 2	-	100	100	100
(II) 成分 ;				
n BA ^{*1}	-	10	-	10
MMA ^{*2}	20	10	100	10
ST ^{*3}	-	5	-	5
AA ^{*4}	-	2	-	2
(II) 成分の T _g (°C)	105	24	105	24
その他の添加剤	-	-	有機溶剤	架橋剤
<u>評価結果</u>				
成膜性	○	○	○	○
フィルム強度 (kgf/cm ²)	32	103	51	121
貯蔵安定性	○	○	○	○
剥離力 (g/20mm)	140	170	210	190
撥水性	○	○	○	○
撥油性	○	○	○	○
動摩擦係数	0.11	0.14	0.18	0.13

[0059]

[Table 2]

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
配合処方(部)						
イオン交換水	-	-	-	-	400	-
(I) 成分;						
参考例 1	-	100	100	100	-	100
参考例 2	-	-	-	-	100	-
参考例 3	100	-	-	-	-	-
(II) 成分;						
nBA ^{*1}	-	-	20	-	-	-
MMA ^{*2}	20	5	-	3	600	200
ST ^{*3}	-	15	-	-	-	200
AA ^{*4}	-	2	-	-	-	-
(II) 成分 T _g (°C)	105	102	-54	105	105	102
その他の添加剤	-	-	-	-	有機溶剤	-
評価結果						
成膜性	○	○	×	×	○	○
フィルム強度(kgf/cm ²)	11	2	-	-	53	5
貯蔵安定性	×	○	○	○	○	○
剥離力(g/20mm)	150	130	-	-	510	580
撥水性	○	○	-	-	×	○
撥油性	○	×	-	-	×	×
動摩擦係数	0.15	0.16	-	-	0.61	0.43

[0060] In addition, *1-*4 in Tables 1-3 are the following compounds.

*1) nBA= acrylic-acid n-butyl *2MMA= methyl-methacrylate *3ST= styrene *4AA= acrylic-acid [0061] Examples 1-4 are examples which used the dispersing element of the domain of this invention, and the coating agent made into the purpose of this invention is obtained so that clearly from Table 1. On the other hand, the mean particle diameter of polyorganosiloxane polymer grain is an example exceeding the domain of this invention, and the example 1 of a comparison is inferior to a shelf life in it so that clearly from Table 2. The amount of the acrylate (meta) used is the example of under the domain of this invention, and the example 2 of a comparison is inferior to a film intensity in it. The glass transition point (T_g) of a monomer component is the example of under the domain of this invention, the example 3 of a comparison is inferior to *****, and only an oily coat is obtained. The amount of a monomer component is the example of under the domain of this invention, the example 4 of a comparison is inferior to *****, and only an oily coat is obtained. The example 5 of a comparison is an example for which the amount of a monomer component exceeds the domain of this invention, and its sublation force is large and it does not have *****, either. A dynamic friction coefficient is an example exceeding the domain of this invention, and the example 6 of a comparison has the large sublation force, and does not have *****, either.

[0062]

[Effect of the invention] A firm coat is formed in the front face of the base material which could apply the coating water-system dispersing element of this invention to all base materials, such as wood, paper, various plastics, glass, fiber, a metal, concrete, mortar, cement, a slate, a marble, pottery, gypsum, and leather, and was applied, and the outstanding detachability, water repellence, *****, slide nature, and decontamination nature are given. Therefore, although the coating water-system dispersing element of this invention is usable for various intended use, it is suitable to apply to stripper bull coat material and a plastics film, to give slide nature, decontamination nature, and water repellence, or to apply to a polyvinyl chloride film or paper, to manufacture wallpaper and a releasing paper, or make fiber impregnate, and give hydrofuge fiber and decontamination fiber especially.

CLIPPEDIMAGE= JP407286129A
PAT-NO: JP407286129A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07286129 A
TITLE: AQUEOUS DISPERSION FOR COATING

PUBN-DATE: October 31, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAMORI, KOJI
KAJIWARA, ICHIRO
KATO, MINORU
YOKOYAMA, YASUAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP06101689

APPL-DATE: April 18, 1994

INT-CL_(IPC): C09D151/08; C08F283/12 ; C09D005/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide an aqueous dispersion for coating excellent in film forming property, film strength and releasing property, water repellency, oil repellency and stain removing property and storage stability by polymerizing a specific monomer component in the presence of an aqueous dispersion of polyorganosiloxane polymer particles.

CONSTITUTION: This aqueous dispersion for coating is obtained by dispersing a polymer obtained by polymerizing 5-500 pts.wt. of a monomer component (II) consisting essentially of (meth)acrylate such as methyl methacrylate and selected so that glass transition temperature of the polymer obtained therefrom becomes $\geq -20^{\circ}\text{C}$ in the presence of 100 pts.wt. of polyorganosiloxane polymer particles (I) dispersed in an aqueous disperse

medium and having
>5 μ m average particle diameter. A film formed after
drying the
dispersion has <0.4 coefficient of kinetic friction.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-286129

(43) 公開日 平成7年(1995)10月31日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 151/08	P G X			
C 0 8 F 283/12	M Q V			
C 0 9 D 5/00				

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平6-101689	(71) 出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成6年(1994)4月18日	(72) 発明者	田守 功二 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	梶原 一郎 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	加藤 稔 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング用水系分散体

(57) 【要約】

【目的】 ポリオルガノシロキサン重合体粒子の水系分散体の存在下に、特定の単量体成分を重合して得られる、成膜性、皮膜強度、剥離性、撓水性、撓油性、摺動性、汚染除去性、貯蔵安定性に優れたコーティング用水系分散体を提供する。

【構成】 水系分散媒中に分散した平均粒径5 μ m以下のポリオルガノシロキサン重合体粒子(I)100重量部の存在下に、メタクリル酸メチルなどの(メタ)アクリレートを主成分とし、重合体としたときのガラス転移点が-20℃以上になるように選ばれた単量体成分(I)5~500重量部を重合して得られる重合体を分散してなり、乾燥後に形成されるフィルムの動摩擦係数が0.4以下であるコーティング用水系分散体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水系分散媒中に分散した平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下のポリオルガノシロキサン重合体粒子(I)100重量部の存在下に、(a)(メタ)アクリレート50～100重量%および(b)上記(a)成分と共重合可能な他の単量体50～0重量%〔ただし、(a)+(b)=100重量%〕からなり、重合体としたときのガラス転移点が -20°C 以上になるように選ばれた単量体成分(II)5～500重量部を重合して得られる重合体を分散してなり、乾燥後に形成されるフィルムの動摩擦係数が0.4以下であることを特徴とするコーティング用水系分散体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリオルガノシロキサン重合体の水系分散体の存在下に、特定の単量体成分を重合して得られる、成膜性、皮膜強度、剥離性、撓水性、撓油性、摺動性、汚染除去性、貯蔵安定性に優れたコーティング用水系分散体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、環境保全および安全衛生のため、コーティング材の無公害化が強く要望されており、従来の溶剤型コーティング材の水系化が行われつつある。そのため、水性コーティング材の用途が拡大され、それにとまって水性コーティング材への要求性能が高度になっている。このような背景のもとに、ポリオルガノシロキサンは、優れた剥離性、撓水性、撓油性、摺動性、汚染除去性を有するため、その水系化がなされている。しかしながら、ポリオルガノシロキサンは、油状の皮膜を形成するのみで、硬い皮膜が得られない、すなわち成膜性に劣るという問題点がある。

【0003】これらの問題を解決するために、例えば特開昭54-139658号公報において、付加反応を利用したシリコンコーティング材が提案されている。しかしながら、この組成物は、極めて高価な触媒を含むので、汎用のコーティング材としての価値を持ちえない。また、特開平3-45628号公報においては、水系分散媒中に分散された有機系重合体粒子にアルコキシシランを吸収させたのち、該アルコキシシランの縮合反応を進行させることにより、ポリオルガノシロキサンを複合化させた重合体粒子を得ることが提案されている。しかしながら、この方法で得られる組成物は、耐候性に優れたものの、剥離性、撓油性、摺動性といったポリオルガノシロキサンの特徴を十分に発揮することはできない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような従来技術の課題を背景になされたもので、ポリオルガノシロキサン重合体の水系分散体の存在下に、特定の単

量体成分を重合して得られる、成膜性、皮膜強度、剥離性、撓水性、撓油性、摺動性、汚染除去性、貯蔵安定性に優れたコーティング用水系分散体を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、水系分散媒中に分散した平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下のポリオルガノシロキサン重合体粒子(I)100重量部の存在下に、(a)(メタ)アクリレート50～100重量%および(b)上記(a)成分と共重合可能な他の単量体50～0重量%〔ただし、(a)+(b)=100重量%〕からなり、重合体としたときのガラス転移点(以下、単に「ガラス転移点」ともいう)が -20°C 以上になるように選ばれた単量体成分(II)5～500重量部を重合して得られる重合体を分散してなり、乾燥後に形成されるフィルムの動摩擦係数が0.4以下であることを特徴とするコーティング用水系分散体を提供するものである。

【0006】本発明に使用されるオルガノシロキサン重合体粒子(I)は、オルガノシロキサンを、アルキルベンゼンスルホン酸などの乳化剤の水溶液中で、ホモミキサーまたは超音波混合機などを用いて混合し、縮合させることによって製造することができる。このとき、必要によって公知のグラフト交叉剤を共縮合させてもよい。

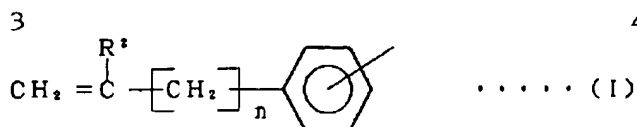
【0007】ここで、使用されるオルガノシロキサンは、例えば一般式 $\text{R}^1_m\text{SiO}_{(4-m)/2}$ (式中、 R^1 は置換または非置換の1価の炭化水素基であり、 m は0～3の整数を示す)で表される構造単位を有するものであり、直鎖状、分岐状または環状構造を有するが、好ましくは環状構造を有するオルガノシロキサンである。このオルガノシロキサンの有する置換または非置換の1価の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、フェニル基、およびそれらをハロゲン原子またはシアノ基で置換した置換炭化水素基などを挙げることができる。

【0008】オルガノシロキサンの具体例としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサンなどの環状化合物のほか、直鎖状あるいは分岐状のオルガノシロキサンを挙げることができる。

【0009】また、必要によって共重合される上記グラフト交叉剤は、例えば次のものを挙げることができる。
①下記一般式(I)で表される不飽和基と、アルコキシシリル基とを併せ持つグラフト交叉剤。

【0010】

【化1】



【0011】(式中、 R^2 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基、 n は0～12の整数、好ましくは0を示す。)

② $\text{R}^3 \text{ } _p \text{ Si O}_{(3-p)/2}$ (式中、 R^3 はビニル基またはアリル基、 p は0～2の整数を示す。)

具体例；ビニルメチルジメトキシシラン、テトラビニル
10 テトラメチルシクロシロキサン、アリルメチルジメトキシシラン。

③ $\text{HSR}^4 \text{ } _q \text{ Si R}^5 \text{ } _q \text{ O}_{(3-q)/2}$ (式中、 R^4 は炭素数1～18の2価または3価の飽和脂肪族炭化水素基、 R^5 は炭素数1～6の脂肪族不飽和基を含有しない1価の炭化水素基であり、 q は0～2の整数を示す。)

具体例； γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン

【0012】



④ $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_r \text{ } _s \text{ Si R}^6 \text{ } _s \text{ O}_{(3-s)/2}$

(式中、 R^6 は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基またはフェニル基、 r は1～6の整数、 s は0～2の整数を示す。)

具体例； γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン

これらのグラフト交叉剤のうち、特に好ましくは上記④で表される不飽和基とアルコキシシリル基とを併せ持つ化合物である。

【0013】この④グラフト交叉剤について、さらに詳述すると、上記一般式の R^2 としては、水素原子または炭素数1～6のアルキル基であるが、水素原子または炭素数1～2のアルキル基が好ましく、さらに好ましくは水素原子またはメチル基である。

【0014】これらの④グラフト交叉剤としては、具体的には p -ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、2-(m -ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、1-(m -ビニルフェニル)メチルジメチルイソプロポキシシラン、2-(p -ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p -ビニルフェノキシ)プロピルメチルジエトキシシラン、3-(p -ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、1-(o -ビニルフェニル)-1,1,2-トリメチル-2,2-ジメトキシジシラン、1-(p -ビニルフェニル)-1,1-ジフェニル-3-エチル-3,3-ジエトキシジシロキサン、 m -ビニルフェニル-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ジフェニルシラン、[3-(p -イソプロペニルベンゾイルアミノ)プロピル]フェニルジプロポキシシランなどのほか、これらの混合* 50

*物を挙げるができる。

【0015】①グラフト交叉剤としては、好ましくは p -ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、2-(p -ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p -ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシランであり、さらに好ましくは p -ビニルフェニルメチルジメトキシシランである。この①グラフト交叉剤を用いたものは、グラフト率の高いものが得られ、従って一段と優れた本発明の目的とする分散体得られる。

【0016】以上のグラフト交叉剤の使用割合は、上記オルガノシロキサン成分とグラフト交叉剤の合計量中、好ましくは0.1～50重量%、さらに好ましくは0.5～10重量%、特に好ましくは0.5～5重量%である。

【0017】縮合に使用される乳化剤は、オルガノシロキサンの乳化剤として作用するほか、縮合開始剤となる。この乳化剤の使用量は、オルガノシロキサンおよび必要に応じて使用されるグラフト交叉剤の合計量に対して、通常、0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%程度である。なお、この際の水の使用量は、オルガノシロキサンおよび必要に応じて使用されるグラフト交叉剤の合計量100重量部に対して、通常、100～500重量部、好ましくは200～400重量部である。また、縮合温度は、通常、5～100℃である。

【0018】ポリオルガノシロキサン重合体粒子(I)の平均粒径は、上記乳化剤および水の量、縮合温度、ホモミキサーまたは超音波混合機などを用いて混合したときの分散の程度によって容易に制御することができる。この平均粒径は、5 μm 以下、好ましくは0.03～1 μm 、さらに好ましくは0.03～0.5 μm であり、5 μm を超えると貯蔵安定性に劣る。

【0019】なお、このようにして得られるポリオルガノシロキサン重合体粒子(I)のポリスチレン換算重量平均分子量は、好ましく30,000～1,000,000、さらに好ましく50,000～300,000程度であり、30,000未満では得られる塗膜の強度が不十分であり、一方1,000,000を超えると密着性が低下する。ポリオルガノシロキサン重合体粒子

(I)中のポリオルガノシロキサンの分子鎖末端は、例えば水酸基、アルコキシ基、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、メチルフェニルビニルシリル基、メチルジフェニルシリル基などで封鎖されている。

【0020】本発明のコーティング用水系分散体は、このようにして得られる水系分散媒中に分散した平均粒径5 μm 以下のポリオルガノシロキサン重合体粒子(I)

5

100重量部の存在下に、(a)(メタ)アクリレート50~100重量%および(b)上記(a)成分と共重合可能な他の単量体50~0重量%〔ただし、(a)+(b)=100重量%〕からなり、重合体としたときのガラス転移点が-20℃以上になるように選ばれた単量体成分(II)5~500重量部を重合することによって得られる。

【0021】ここで、単量体成分(II)を構成する(a)(メタ)アクリレートとしては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸*i*-プロピル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸*i*-ブチル、(メタ)アクリル酸*n*-アミル、(メタ)アクリル酸*i*-アミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸*i*-ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステルのほかに、アミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ブチルアミノエチルアクリレートなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアミノアルキルエステルや、グリシジル(メタ)アクリレートなどの不飽和脂肪族グリシジルエステルなどを挙げることができる。これらの(a)(メタ)アクリレートは、1種単独でも、あるいは2種以上を併用することができる。

【0022】上記(a)(メタ)アクリレートは、得られるコーティング用水系分散体に強度、透明性を与えるために必須の成分であり、その割合は、単量体成分(I)中に、50~100重量%、好ましくは80~100重量%であり、50重量%未満では、強度に劣る。

【0023】また、単量体成分(II)を構成する(b)上記(a)成分と共重合可能な他の単量体としては、例えばイタコン酸、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、クロトン酸などのエチレン性不飽和カルボン酸；1,3-ブタジエン、イソプレン、2-クロル-1,3-ブタジエンなどの脂肪族共役ジエン；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル；エチレン系不飽和ジカルボン酸の、酸無水物、モノアルキルエステル、モノアミド類；(メタ)アクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物などを挙げることができる。(b)他の単量体としては、好ましくは(メタ)アクリル酸、1,3-ブタジエン、スチレン、アクリロニトリル、 α -メチルスチレンなどである。これらの(b)他の単量体は、1種単独でも、あるいは2種以上を併用することができる。

【0024】単量体成分(II)は、重合体としたときのガラス転移点が、-20℃以上、好ましくは0~120

6

℃になるように、(a)成分および(b)成分を選ぶ必要があり、-20℃未満では、成膜性および強度が劣る。ここでいうガラス転移点(T_g)は、単量体成分(II)を構成するそれぞれの成分のガラス転移点より、次式によって求めることができる。

$$1/T_g = \sum (W_i / T_{gi})$$

$$i = 1 \sim n$$

T_g ; 重合体のガラス転移点

W_i ; i成分の重量分率

10 T_{gi} ; i成分のガラス転移点

【0025】水系分散媒中に分散したポリオルガノシロキサン重合体粒子(I)の存在下で、単量体成分(II)を重合する際の仕込み組成は、(I)成分(固形分換算)が100重量部に対し、(II)成分が5~500重量部、好ましくは10~300重量部、さらに好ましくは20~100重量部である。ここで、単量体成分(I)が、5重量部未満では成膜性に劣り、一方500重量部を超えると剥離性、撥油性、摺動性などのポリオルガノシロキサンの特徴が得られない。

20 【0026】本発明のコーティング用水系分散体を製造するに際しては、水系分散媒中に分散したポリオルガノシロキサン重合体粒子(I)の存在下に、単量体成分(II)を通常のラジカル重合によって重合することによって得られる。この際のラジカル重合法としては、乳化重合によって実施することが好ましい。乳化重合に際しては、ラジカル重合開始剤、公知の乳化剤、連鎖移動剤などが使用される。

30 【0027】ここで、ラジカル重合開始剤としては、例えばクメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシドなどの有機ハイドロパーオキシド類からなる酸化剤と含糖ピロリン酸鉄処方、スルホキシレート処方、含糖ピロリン酸鉄処方/スルホキシレート処方の混合処方などの還元剤との組み合わせによるレドックス系の開始剤；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、2-カルバモイルアザイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどの有機過酸化物などを挙げることができ、好ましくは上記有機過酸化物および上記レドックス系の開始剤である。これらのラジカル重合開始剤の使用量は、使用される単量体成分(II)100重量部に対し、通常、0.05~5重量部、好ましくは0.1~2重量部程度である。

40 【0028】また、乳化剤としては、ポリオルガノシロキサン重合体粒子(I)を製造する際に加えられるアルキルベンゼンスルホン酸などの乳化剤がその役割を果たすが、必要に応じてさらに乳化剤を追加することができる。これらの乳化剤としては、ドデシルベンゼンスルホ

7

ン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、コハク酸ジアルカリエステルスルホン酸ナトリウムなどのアニオン系乳化剤、あるいはポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルア릴エーテルなどのノニオン系乳化剤の1種または2種以上を挙げることができる。乳化剤の使用量は、単量体成分(II)に対して、通常、0.1~10重量%、好ましくは0.1~5重量%程度である。

【0029】さらに、連鎖移動剤としては、 α -デシルメルカプタン、 α -オクチルメルカプタン、 n -テトラデシルメルカプタン、 n -ヘキシルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン化合物が、単量体成分(II)に対して、通常、0.02~1重量%使用される。

【0030】乳化重合に際しては、ラジカル重合開始剤、乳化剤、連鎖移動剤などのほかに、必要に応じて各種電解質、pH調整剤などを併用して、単量体成分(I)100重量部に対して、通常、水を100~500重量部と、上記ラジカル重合開始剤、乳化剤、連鎖移動剤などを上記範囲内の量を使用し、重合温度5~100℃、好ましくは50~90℃、重合時間0.1~10時間の条件で乳化重合される。なお、この乳化重合の場合は、ポリオルガノシロキサン重合体粒子(I)を含有する水性分散体に、直接、単量体成分(II)およびラジカル重合開始剤を加えることによって実施することが好ましい。また、得られるエマルジョンの重合転化率は、99.5%以上であることが好ましい。

【0031】以上のようにして得られるコーティング用水系分散体のポリスチレン換算重量平均分子量は、好ましくは50,000~2,000,000、さらに好ましくは100,000~500,000であり、50,000未満では弾性、強度が不充分であり、一方2,000,000を超えると接着力が低下するので好ましくない。

【0032】なお、本発明のコーティング用水系分散体の粒子径は、好ましくは0.08~0.3 μ mの粒子が全粒子の80重量%以上である粒子径分布を持つことが望ましい。粒子径分布をこのような範囲にあるようになると、造膜性がよく、系の安定性が保たれ、かつ物性のバランスが取れるという効果を奏する。この粒子径は、上記ポリオルガノシロキサン重合体粒子(I)の粒子径を制御することにより、容易に調整することができる。また、本発明のコーティング用水系分散体の固形分濃度は、通常、1~60重量%、好ましくは10~40重量%程度である。

【0033】以上のようにして得られる本発明のコーティング用水系分散体には、架橋剤を添加することができる。ここで、架橋剤としては、アミノ樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂、イソシアネー

8

ト化合物、ブロックイソシアネート化合物、アジリジン化合物などの有機系架橋剤、金属化合物などの無機系架橋剤などを挙げることができる。これらの架橋剤は、通常、0~280℃の硬化温度で使用することができるが、アミノ樹脂、フェノール樹脂、ブロックイソシアネート化合物などは、100℃以上の硬化温度で使用することが望ましい。

【0034】上記アミノ樹脂としては、ヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂などの完全アルキル型メチル化メラミン樹脂、部分アルキル化メチル化メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル化尿素樹脂などが挙げられる。上記フェノール樹脂としては、ジメチロール樹脂、ポリメチロールフェノール樹脂、フェノールホルムアミド樹脂、メチロールフェノールホルムアミド樹脂、ジメチロールフェノールホルムアミド樹脂などが挙げられる。

【0035】上記エポキシ樹脂としては、エチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ヘキサジオール・ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ポリグリシジルエーテル、ジグリセリン・ポリグリシジルエーテル、ソルビトール・ポリグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA・ジグリシジルエーテルまたはビスフェノールA・ジグリシジルエーテルなどの多価アルコールのポリグリシジルエーテル、あるいは p -オキシ安息香酸のグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステルまたはヘキサヒドロフタル酸・ジグリシジルエーテル、さらにはヒダントイン環含有エポキシ樹脂、さらには側鎖にエポキシ基を有するビニル系重合体などが挙げられる。

【0036】上記イソシアネート化合物およびブロックイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネートならびにその水素添加物およびアダクト、ジフェニルメタンジイソシアネートおよびその水素添加物、トリフェニルメタントリイソシアネートおよびその水素添加物、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートおよびその水素添加物、イソホロンジイソシアネート、ジアニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソシアネート基をブロック化したブロック化ポリイソシアネートならびにこれらの任意の混合物などが挙げられる。

【0037】上記アジリジン化合物としては、トリス-2,4,6-(1-アジリジニル)-1,3,5-トリアジン、トリス[1-(2-メチル)アジリジニル]ホスフィンオキシド、ヘキサ[1-(2-メチル)-アジリジニル]トリホスファトリアジンなどが挙げられる。

【0038】上記金属化合物としては、亜鉛、ジルコニウム、マグネシウム、銅、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム、カドミウム、チタニウムなどの金属の酸化物、もしくは塩類を、炭酸、酢酸、ギ酸、グルタル酸、

50

安息香酸、シュウ酸などの酸に溶解させるか、あるいはこれらの酸と多価金属化合物の水溶液を、アンモニア、アミンなどにより、pH7～11に調整することによって得られるものであり、また金属イオンの形になったものを含めることができる。この多価金属化合物は、炭酸亜鉛アンモニウム、炭酸アンモニウムジルコネート、亜鉛、ジルコニウムの酸化物または塩である。上記アミンで錯体形成可能なものは、モルホリン、モノエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチルアミノエタノールなどである。そのほか、一般的な酢化剤、例えばエチレンジアミン四酢酸などのコンプレクサン、グリシン、アラニンなども使用できる。

【0039】架橋剤の使用量は、コーティング用水系分散体（固形分換算）100重量部に対して、0.1～100重量部、好ましくは5～80重量部、さらに好ましくは10～70重量部である。架橋剤が、0.1重量部未満では皮膜の汚染除去性が劣り、一方100重量部を超えると皮膜の基材への密着性、分散体の貯蔵安定性が劣る場合がある。

【0040】架橋剤は、本発明のコーティング用水系分散体の製造工程で添加してもよく、また製造後に添加してもよく、さらに製造工程で一部を添加し、残りを製造後に添加してもよい。しかしながら、コーティング用水系分散体の製造時における凝固物の発生を抑え、重合安定性を保つためには、架橋剤は、コーティング用水系分散体の製造工程で添加しないことが望ましい。

【0041】本発明のコーティング用水系分散体は、目的に応じて下記の添加剤を添加することができる。この添加剤としては、まず造膜性、濡れ性を向上させるために、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコールなどのアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ヘキシルセロソルブ、メチルカルビトール、エチルカルビトール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、トリブトキシホスフェートなどの有機溶剤を使用することができる。この有機溶剤の使用量は、本発明のコーティング用水系分散体および必要に応じて使用される添加剤などからなる全組成物中に0～20重量%、好ましくは0～10重量%、さらに好ましくは0～5重量%である。

【0042】また、他の添加剤としては、つや消し、着色、タック防止を目的として、シリカ、アルミナ、チタン、その他の有機顔料、無機顔料を使用することができる。この顔料の使用量は、全組成物中に0～90重量%、好ましくは5～70重量%である。さらに、その他の添加剤としては、水溶性樹脂として一般的に用いられる水溶性ポリエステル樹脂、水溶性あるいは水分散性エポキシ樹脂、水溶性あるいは水分散性アクリル樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂などのカルボキシル化芳香族ビ

ニル樹脂、ウレタン樹脂などのほか、さらに増粘剤、潤滑剤、湿潤剤、レベリング剤などを用いることができる。この他の添加剤の添加量は、コーティング用水系分散体（固形分）100重量部に対して、50重量部以下、好ましくは40重量部以下である。

【0043】本発明のコーティング用水系分散体の塗布および乾燥方法は、特に限られたものではなく、塗布しようとする基材に応じて、適宜、選択することができ、例えばグラビアコーター、ブレードコーター、バーコーター、エアースプレー、ハケなどの塗布手段を用い、乾燥には好ましくは50℃以上、さらに好ましくは80～210℃で乾燥させることにより、より強度に優れ、かつ透明な皮膜を得ることができる。

【0044】本発明のコーティング用水系分散体から得られる、乾燥後に形成されるフィルムは、JIS P8147に従い測定した動摩擦係数が0.4以下、好ましくは0.3以下、さらに好ましくは0.05～0.2であることが必要である。動摩擦係数が、0.4を超えると、剥離性、汚染除去性が劣る。この動摩擦係数は、単量体成分(II)のガラス転移点と量、および添加剤の量と種類を、適宜、選択することによって変えることができる。

【0045】以上のようにして得られる本発明のコーティング用水系分散体は、木材、紙、各種プラスチック、ガラス、繊維、金属、コンクリート、モルタル、セメント、スレート、大理石、陶磁器、セッコウ、皮革などのあらゆる基材に塗布することができ、塗布した基材の表面に強固な皮膜を形成し、優れた剥離性、撥水性、撥油性、摺動性、汚染除去性を与えることができる。ここで、プラスチック基材とは、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレートなどが挙げられる。このように、本発明のコーティング用水系分散体は、多種の用途に使用可能であり、特にストリップابلコート材、プラスチックフィルムに塗布して摺動性、撥水性、汚染除去性を与えたり、ポリ塩化ビニルフィルムや紙に塗布して壁紙や剥離紙を製造したり、繊維に含浸させて撥水性、汚染除去性を与えるのに好適である。

【0046】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の部および%は、特に断らない限り重量部および重量%である。また、実施例中、各種の測定項目は、下記に従った。

【0047】平均粒径

大塚電子(株)製、LPA3100 Laser Particle Analyzer によって平均粒径を測定した。

成膜性

ガラス板上に、乾燥後の皮膜の厚みが0.3mmになる

11

ように、実施例、比較例で得た分散体を流し、25℃、相対湿度50%の恒温恒湿槽内で10日間乾燥させたのち、接触して皮膜の状態を調べ、固体皮膜が形成されている場合を○、指に付着する油状の皮膜が形成されている場合を×とした。

【0048】フィルム強度

ガラス板上に、乾燥後の皮膜の厚みが0.3mmになるように、実施例、比較例で得た分散体を流し、25℃、相対湿度50%の恒温恒湿槽内で10日間乾燥させたのち、成膜した固体皮膜を剥がし、JIS K6301に従って引っ張り強さを測定した。

貯蔵安定性

分散体の3ヶ月貯蔵後の状態を目視で評価し、異常のないものを○、分離・凝固などが見られるものを×とした。

【0049】剥離力

実施例、比較例で得た分散体を、表面処理した厚さ25μmのポリエチレンテレフタレートフィルムに固形分膜厚が10μmになるように塗工し、これを120℃で1分間熱処理した。このフィルムに、幅20mmのアクリル系粘着テープの粘着面を、2kgのゴムローラを1往復させる方式で圧着し、50℃の雰囲気下に24時間放置したのち、20℃、相対湿度65%の雰囲気下に6時間放置したものから、粘着テープ片を引き剥がし(180度ピール、剥がし速度300mm/分)、剥離に要する力を測定した。

【0050】撥水性

剥離力を測定するためのフィルムと同様のフィルムを作製し、JIS P8137に従って撥水度を測定した。R₇(跡の1/4は、長く伸びた水滴によって濡れているもの)以下の場合を×、R₈(跡の1/4以上は、球形の水滴が散在しているもの)以上の場合を○とした。

【0051】撥油性

水の代わりに、キシレンを用いて、撥水性与同様の測定を行い、R₂(連続した跡であって、液滴より僅かに狭い幅を示すもの)以下の場合を×、R₄(連続した跡であるが、所々切れていて、明らかに液滴より狭い幅を示すもの)以上の場合を○とした。

【0052】動摩擦係数

実施例、比較例で得た分散体を、バーコーターを用いて、ボンデ鋼板に乾燥膜厚が30μmになる塗布量で塗布し、これを120℃で1分間熱処理を行った。JIS P8147に準じ、この試験片の塗布面どうしを合わせ、500gのおもりを載せ、10mm/分で水平方向の動摩擦係数の測定を行った。

【0053】参考例1〔ポリオルガノシロキサン重合体粒子(1)の製造〕

オクタメチルシクロテトラシロキサン100部を、ドデシルベンゼンスルホン酸2.0部を溶解した蒸留水300部中に入れ、超音波混合機により2時間攪拌して乳

12

分散させた。この混合液を、コンデンサー、チッ素導入口および攪拌機を備えたセバラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら90℃で6時間加熱し、5℃で24時間冷却することによって縮合を完結させた。得られたポリオルガノシロキサン重合体粒子を、炭酸ナトリウム水溶液でpH7に中和した。重合体粒子の平均粒径は、0.2μmであった。

【0054】参考例2〔グラフト交叉剤を共縮合した(1)成分の製造〕

p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン1.5部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン98.5部を混合し、これをドデシルベンゼンスルホン酸2.0部を溶解した蒸留水300部中に入れ、ホモミキサーにより3分間攪拌して乳化分散させた。この混合液を、コンデンサー、チッ素導入口および攪拌機を備えたセバラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら90℃で6時間加熱し、5℃で24時間冷却することによって縮合を完結させた。得られたポリオルガノシロキサン重合体粒子を、炭酸ナトリウム水溶液でpH7に中和した。重合体粒子の平均粒径は、0.3μmであった。

【0055】参考例3〔平均粒径が5μmを超える(1)成分の製造〕

コンデンサー、チッ素導入口および攪拌機を備えたセバラブルフラスコに、オクタメチルシクロテトラシロキサン100部、ドデシルベンゼンスルホン酸0.1部、蒸留水300部を入れ、攪拌混合しながら90℃で6時間加熱し、5℃で24時間冷却することによって縮合を完結させた。得られたポリオルガノシロキサン重合体粒子を、炭酸ナトリウム水溶液でpH7に中和した。重合体粒子の平均粒径は、8μmであった。

【0056】実施例1~3、比較例1~6

コンデンサー、チッ素導入口および攪拌機を備えたセバラブルフラスコに、上記ポリオルガノシロキサン重合体粒子、単量体成分、 α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.5部、さらに必要によってイオン交換水を仕込み、気相部を15分間チッ素ガスで置換し、80℃に昇温させ、80℃の温度に保ちながら、5時間攪拌を続けたのち、25℃まで冷却し、アンモニア水でpH7に調整した。なお、イオン交換水、ポリオルガノシロキサン重合体粒子、単量体成分の量と種類は、表1~2のとおりである。また、実施例3および比較例5は、製造後に有機溶剤としてメチルカルビトール5部を添加した。

【0057】実施例4

実施例2で製造した分散体(固形分)100部に対し、架橋剤として、明星化学工業(株)製、FS-50(ブロックイソシアネート架橋剤)を固形分換算で5部添加し、混合し、試験に供した。結果を表1に示す。

【0058】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
<u>配合処方 (部)</u>				
イオン交換水	-	-	400	-
(I) 成分 ;				
参考例 1	100	-	-	-
参考例 2	-	100	100	100
(II) 成分 ;				
n BA ^{*1}	-	10	-	10
MMA ^{*2}	20	10	100	10
ST ^{*3}	-	5	-	5
AA ^{*4}	-	2	-	2
(II) 成分の T _g (°C)	105	24	105	24
その他の添加剤	-	-	有機溶剤	架橋剤
<u>評価結果</u>				
成膜性	○	○	○	○
フィルム強度 (kgf/cm ²)	32	103	51	121
貯蔵安定性	○	○	○	○
剥離力 (g/20mm)	140	170	210	190
撥水性	○	○	○	○
撥油性	○	○	○	○
動摩擦係数	0.11	0.14	0.18	0.13

【0059】

* * 【表2】

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
配合処方 (部)						
イオン交換水	-	-	-	-	400	-
(I) 成分;						
参考例1	-	100	100	100	-	100
参考例2	-	-	-	-	100	-
参考例3	100	-	-	-	-	-
(II) 成分;						
nBA ^{*1}	-	-	20	-	-	-
MMA ^{*2}	20	5	-	3	600	200
ST ^{*3}	-	15	-	-	-	200
AA ^{*4}	-	2	-	-	-	-
(II) 成分Tg (°C)	105	102	-54	105	105	102
その他の添加剤	-	-	-	-	有機溶剤	-
評価結果						
成膜性	○	○	×	×	○	○
フィルム強度(kgf/cm ²)	11	2	-	-	53	5
貯蔵安定性	×	○	○	○	○	○
剥離力(g/20mm)	150	130	-	-	510	580
撥水性	○	○	-	-	×	○
撥油性	○	×	-	-	×	×
動摩擦係数	0.15	0.16	-	-	0.61	0.43

【0060】なお、表1～3における*1～*4は、次のような化合物である。

*1) nBA=アクリル酸n-ブチル

*2) MMA=メタクリル酸メチル

*3) ST=スチレン

*4) AA=アクリル酸

【0061】表1から明らかなように、実施例1～4は、本発明の範囲の分散体を用いた例であり、本発明の目的とするコーティング剤が得られている。これに対し、表2から明らかなように、比較例1は、ポリオルガノシロキサン重合体粒子の平均粒径が本発明の範囲を超える例であり、貯蔵安定性に劣る。比較例2は、(メタ)アクリレートの使用量が本発明の範囲未満の例であり、フィルム強度に劣る。比較例3は、単量体成分のガラス転移点(Tg)が、本発明の範囲未満の例であり、成膜性に劣り、油状の皮膜しか得られない。比較例4は、単量体成分の量が本発明の範囲未満の例であり、成膜性に劣り、油状の皮膜しか得られない。比較例5は、*

*単量体成分の量が本発明の範囲を超える例であり、剥離力が大きく、撥油性もない。比較例6は、動摩擦係数が本発明の範囲を超える例であり、剥離力が大きく、撥油性もない。

【0062】

【発明の効果】本発明のコーティング用水系分散体は、木材、紙、各種プラスチック、ガラス、繊維、金属、コンクリート、モルタル、セメント、スレート、大理石、陶磁器、セッコウ、皮革などのあらゆる基材に塗布することができ、塗布した基材の表面に強固な皮膜を形成し、優れた剥離性、撥水性、撥油性、摺動性、汚染除去性を与える。従って、本発明のコーティング用水系分散体は、多種の用途に使用可能であるが、特にストリップブルコート材、プラスチックフィルムに塗布して摺動性、汚染除去性、撥水性を与えたり、ポリ塩化ビニルフィルムや紙に塗布して壁紙、剥離紙を製造したり、繊維に含浸させて撥水繊維、汚染除去繊維を与えるのに好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 横山 泰明
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内